

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-126497**

(43)Date of publication of application : **22.04.2004**

(51)Int.Cl.

G02F 1/1335

C23C 14/34

G02B 5/08

G02F 1/1343

(21)Application number : **2003-003643**

(71)Applicant : **KOBE STEEL LTD**

(22)Date of filing : **09.01.2003**

(72)Inventor : **TAUCHI HIRONORI
TAKAGI KATSUHISA
NAKAI JUNICHI
SATO TOSHIKI**

(30)Priority

Priority number : **2002231596** Priority date : **08.08.2002** Priority country : **JP**

(54) LIGHT REFLECTION FILM, LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THE SAME, AND SPUTTERING TARGET FOR LIGHT REFLECTION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light reflection film which has high reflectance almost equivalent to intrinsic high reflectance of Ag and which is used as a reflection electrode or a reflection plate of a liquid crystal display element by using an Ag base alloy preventing crystal grain growth and flocculation of Ag as far as possible.

SOLUTION: The light reflection film is composed of the Ag base alloy which contains 0.01-4 atom % in total of one or two kinds of elements selected from a group consisting of Bi and Sb, and if necessary, further contains 0.01-2 atom % in total of one or two kinds of elements selected from a group consisting of Nd and Y or 3 atom % or less in total of one or two or more kinds of elements selected from a group consisting of Au, Cu, Pt, Pd and Rh.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-126497

(P2004-126497A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G02F 1/1335

G02F 1/1335 520

2H042

C23C 14/34

C23C 14/34 A

2H091

G02B 5/08

G02B 5/08 A

2H092

G02F 1/1343

G02F 1/1343

4K029

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-3643 (P2003-3643)
 (22) 出願日 平成15年1月9日(2003.1.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-231596 (P2002-231596)
 (32) 優先日 平成14年8月8日(2002.8.8)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区臨浜町二丁目10番2
 6号
 (74) 代理人 100089196
 弁理士 梶 良之
 (74) 代理人 100104226
 弁理士 須原 誠
 (72) 発明者 田内 裕基
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
 (72) 発明者 高木 勝寿
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光反射膜およびこれを用いた液晶表示素子、ならびに光反射膜用スパッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示素子の反射電極または反射板として用いられる光反射膜であって、A g の結晶粒の成長や凝集を可及的に防止できるA g 基合金を見出すことにより、A g 本来の高い光反射率とほぼ同等の高い光反射率を備えた高性能の光反射膜を提供する。

【解決手段】 B i およびS b よりなる群から選ばれた1種または2種の元素を合計量で0.01~4原子%含有し、必要に応じて、さらにN d およびY よりなる群から選ばれた1種または2種の元素を合計量で0.01~2原子%、もしくはA u、C u、P t、P d およびR h よりなる群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計量で3原子%以下含有するA g 基合金からなる光反射膜。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶表示素子の反射電極または反射板として用いられる光反射膜であって、BiおよびSbよりなる群から選ばれた1種または2種の元素を合計量で0.01～4原子%含有するAg基合金からなることを特徴とする光反射膜。

【請求項 2】

前記Ag基合金が、さらに、希土類元素よりなる群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計量で0.01～2原子%含有するものである請求項1に記載の光反射膜。

【請求項 3】

前記希土類元素が、NdおよびYである請求項2に記載の光反射膜。

10

【請求項 4】

前記Ag基合金が、さらに、Au、Cu、Pt、PdおよびRhよりなる群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計量で3原子%以下（0原子%を含まない）含有するものである請求項1～3のいずれか1項に記載の光反射膜。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の光反射膜を備えたことを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 6】

請求項1～4のいずれか1項に記載の光反射膜を基板上に形成するために用いられるスパッタリングターゲットであって、Bi:0.2～15原子%およびSb:0.01～4原子%よりなる群から選ばれた1種または2種の元素を含有するとともに、当該スパッタリングターゲット中のBi含有量およびSb含有量が下記式を満足するAg基合金からなることを特徴とする光反射膜用スパッタリングターゲット。

20

$$\text{式 } 0.01 \leq 0.000502 n_{\text{Bi}}^3 + 0.00987 n_{\text{Bi}}^2 + 0.0553 n_{\text{Bi}} + n_{\text{Sb}} \leq 4$$

ここに、 n_{Bi} はスパッタリングターゲット中のBi含有量（原子%）、 n_{Sb} はスパッタリングターゲット中のSb含有量（原子%）を意味する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば反射型液晶表示素子等に使用され、背面において、室内光や自然光等を反射して光源とするための光反射膜に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

液晶表示素子には反射型と透過型とがあるが、透過型液晶表示素子では光源としてランプを内蔵する必要があるが、このランプの消費電力が大きい等の問題から、最近では、ランプを内蔵する必要がないため消費電力の少ない反射型液晶表示素子が注目されている。

【0003】

この反射型液晶表示素子には、TFT液晶パネルの液晶層背面に反射（金属）電極として、またはSTN液晶パネルの透明電極背面に反射板として光反射膜が必須的に設けられ、室内光や自然光等を反射して画面形成のための光源とされる。このため、光反射膜の反射率が高ければ高いほどより明るくて見やすい画面が形成される。

40

【0004】

従来は、この光反射膜として、反射率の高いAlの薄膜が用いられてきたが、最近ではより反射率が高く、化学的な腐食にも強いAg主体の薄膜（Ag薄膜）が光反射膜として用いられるようになってきた。

【0005】

しかし、Ag薄膜は、液晶表示素子の製造の際に高温下で長時間空气中に曝された場合や、製造後の使用の際において高温高湿下で長時間曝された場合等に結晶粒の粗大化、Ag原子の凝集、Agの酸化等に起因する白濁や白点が発生し、反射率が低下してしまうことからAg本来の高い反射率が得られないという問題があった。さらには、素子製造中の不

50

可避的な熱履歴（～200℃）により、結晶粒の成長やA g 原子の凝集に伴う薄膜表面の粗度の増大や異常粒成長により素子形成が困難にならないしは反射率が一層低下するなどの問題があった。

【0006】

そこで、A g の結晶粒の成長やA g 原子の凝集を防止してA g 本来の高い光反射率を発揮させ維持する目的でA g に異種元素を添加する提案がなされている。

【0007】

例えば、特許文献1には、銀より酸化されやすい金属、具体的にはマグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群から選択された1種または2種以上の金属を含有する銀合金（A g 基合金）からなる薄膜が開示されている。

10

【0008】

また、特許文献2には、銀元素のマイグレーションを防止する異種元素、具体的にはアルミニウム、銅、ニッケル、カドミウム、金、亜鉛、マグネシウムからなる群から選択された1種または2種以上の金属との合金である銀系金属材料（A g 基合金）からなる薄膜が開示されている。

【0009】

【特許文献1】

特開平7-134300号公報

【特許文献2】

特開平9-230806号公報

20

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の先行技術によっても、A g の結晶粒の成長やA g 原子の凝集を十分に阻止しえず、A g 本来の高い光反射率を確保することができなかった。

【0011】

そこで、本発明の目的は、A g の結晶粒の成長やA g 原子の凝集を可及的に防止できるA g 基合金を見出すことにより、A g 本来の高い光反射率とほぼ同等の高い光反射率を備えた高性能の光反射膜やこの光反射膜を用いた液晶表示素子を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

30

請求項1の発明は、液晶表示素子の反射電極または反射板として用いられる光反射膜であって、B i およびS b よりなる群から選ばれた1種または2種の元素を合計量で0.01～4原子%含有するA g 基合金からなることを特徴とする光反射膜である。

【0013】

請求項2の発明は、前記A g 基合金が、さらに、希土類元素よりなる群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計量で0.01～2原子%含有するものである請求項1に記載の光反射膜である。

【0014】

請求項3の発明は、前記希土類元素が、N d およびYである請求項2に記載の光反射膜である。

40

【0015】

請求項4の発明は、前記A g 基合金が、さらに、A u、C u、P t、P d およびR h よりなる群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計量で3原子%以下（0原子%を含まない）含有するものである請求項1～3のいずれか1項に記載の光反射膜である。

【0016】

請求項5の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載の光反射膜を備えたことを特徴とする液晶表示素子である。

【0017】

請求項6の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載の光反射膜を基板上に形成するために用いられるスパッタリングターゲットであって、B i : 0.2～15原子%およびS

50

b: 0.01~4原子%よりなる群から選ばれた1種または2種の元素を含有するおよび
Sb: 0.01~4原子%よりなる群から選ばれた1種または2種の元素を含有するとともに、当該スパッタリングターゲット中のBi含有量およびSb含有量が下記式(1)を満足するAg基合金からなることを特徴とする光反射膜用スパッタリングターゲットである。

$$0.01 \leq 0.000502 n_{Bi}^3 + 0.00987 n_{Bi}^2 + 0.0553 n_{Bi} + n_{Sb} \leq 4 \quad \dots (1)$$

ここに、 n_{Bi} はスパッタリングターゲット中のBi含有量(原子%)、 n_{Sb} はスパッタリングターゲット中のSb含有量(原子%)を意味する。

【0018】

10

【発明の実施の形態】

本発明者らは、液晶表示素子の製造の際に光反射膜が空气中に曝された場合や製造後の使用の際において高温高湿下で長時間曝された場合に起きる現象を促進的に把握するために、温度80℃、相対湿度90%という高温高湿下で、Ag単独の光反射膜(膜厚100nm)を48時間放置する環境試験を実施した。この光反射膜の反射率は、環境試験前の反射率(波長650nm)に比べると、環境試験後には7.0%程度低下してしまうことがわかった。この反射率の低下(以下、「反射率の経時低下」という。)の原因は、上記従来技術の説明で述べたように、結晶粒の成長やAg原子の凝集等の要因によるものと考えられる。

【0019】

20

そこで、本発明者らは、この反射率の経時低下を防止してAg本来の高反射率を得るには、これらの要因を除去ないしは抑制しうる合金成分を見出すことが重要との考えに基づいて鋭意研究を行った。

【0020】

研究の結果、本発明者らは、Agに、Biおよび/またはSb(BiおよびSbよりなる群から選ばれた1種または2種の元素)を含有させることによって、Ag本来の高反射率を維持しながら、Agの凝集や結晶粒成長を抑制し、反射率の経時低下を抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】

従来から、光反射膜として純AgだけではなくAg基合金を使用する検討が行われているが、本発明で規定するように、AgにBiやSbを添加し、Ag原子の凝集やAgの結晶粒の成長を抑制しようとする知見は従来技術には認められない。Ag原子の凝集やAgの結晶粒成長の抑制については、本発明者らの、希土類元素を添加したAg基合金からなる光反射膜の発明(特願2002-01729)があるが、本発明におけるBi、Sbを含有するAg基合金からなる光反射膜は、それ以上の反射率と耐久性を有するものである。

【0022】

本発明では、Biおよび/またはSbを含むAg基合金を光反射膜として用いることで、反射率の経時低下を抑制して高い光反射率を維持するものであるため、従来技術とは明確に区別される技術思想に基づくものである。なお、後述するように、Biおよび/またはSbを含むAg基合金に、コストが低い希土類元素、例えばNdやYを添加した合金を用いることもできる。さらに、耐酸化性を向上させる成分であるAu、Cu、Pt、Pd、Rhを含む三元系または四元系以上の合金を用いることもできる。以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】

本発明では、例えば反射型液晶表示素子等に用いられる光反射膜においては可視光の反射特性が要求される点を考慮して、反射率を波長650nmで測定して反射特性を検討した。なお、以下の説明において「初期反射率(%)」は、光反射膜を形成した直後の反射率(%)を意味し、この値の大小は、合金元素の種類と量によって左右される。また、「反射率の経時変化量(%)」は、「環境試験後の反射率(%) - 初期反射率(%)」で定義され、この経時変化量(%)がマイナスの場合には、環境試験後の反射率が初期反射率よ

50

り低下することを意味するものである。

【0024】

光反射膜がBiおよび/またはSbを含有するAg基合金で形成されると、Agの結晶粒の成長やAg原子の凝集が抑制される。特にスパッタリング法で形成された薄膜は、原子空孔等の多くの欠陥を含むため、Ag原子が移動・拡散し易く、その結果、Ag原子が凝集するものと考えられるが、Bi、SbがAgの結晶中に存在することによりAg原子の移動・拡散が抑制され、Agの結晶粒成長やAg原子の凝集を抑制するものと考えられる。

【0025】

Biおよび/またはSbを合計量で0.01原子%以上添加することにより、Agの結晶粒の成長やAg原子の凝集を抑制する効果が発現する。ただし、これらの元素の添加量の増大とともに初期反射率の低下や電気抵抗率の増大を招くため、Biおよび/またはSbの合計添加量は4原子%以下とすることが好ましい。特に液晶表示素子が反射体と電極の両方の役割を担う場合には、電気抵抗率はできるだけ低くすることが望ましい。すなわち、初期反射率に関しては、Biおよび/またはSbの合計添加量は2原子%以内にすれば、80%以上の高い初期反射率を維持できる。一方、電気抵抗率に関しては、通常、液晶表示素子の配線膜に用いられるAl合金（Al-Ta、Al-Ndなど）の電気抵抗率が5~15 $\mu\Omega\text{cm}$ 程度であることから、後述の実施例で示すように、Bi、Sbとも1.8原子%以内にすれば、Al合金配線と同等の15 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下の電気抵抗率が得られる。ただし、Al合金と同様に液晶表示素子配線膜に用いられるCrやMoなどの高融点金属材料では、電気抵抗率は~200 $\mu\Omega\text{cm}$ 程度で使用されていることから、Bi、Sbの添加量が1.8原子%を超えた場合でも、問題なく使用可能である。したがって、Biおよび/またはSbの合計量のより好ましい上限は2原子%である。

【0026】

一方、Agの結晶粒成長やAg原子の凝集が起こり易い環境を促進的に再現するための環境試験として、光反射膜を温度80℃、相対湿度90%の高温高湿環境下に48時間放置した場合でも、Biおよび/またはSbが合計量で0.05原子%以上存在すれば、環境試験前の反射率〔＝初期反射率〕(%)と環境試験後の反射率(%)との差を1%以下に抑えられることから、Biまたは/およびSbの合計量のより好ましい下限は0.05原子%である。

【0027】

本発明の光反射膜形成に用いられるAg基合金には、さらに、希土類元素、特にNdおよび/またはYが含まれていてもよい。上記のBiやSbに比べ効果が小さいものの、NdやYにもAgの耐凝集性を向上する効果があり、かつNdやYはBiやSbに比べ材料コストが低いため、BiやSbの一部と置換すればコストを低減することが可能となるからである。なお、Ndおよび/またはYの合計添加量は0.01原子%以上とすることが好ましい。ただし、NdやYの添加は初期反射率や電気抵抗率の低下を招くことから、その合計量は好ましくは2原子%以下、より好ましくは1原子%以下とする。（なお、AgにBiおよび/またはSbを添加せずに、Ndおよび/またはYのみを添加しても、Agの耐凝集性を向上できるが、後記実施例で述べるように耐NaCl性が向上しない課題がある。）

【0028】

また、Au、Cu、Pt、Pd、Rhなどを耐酸化性の向上を目的として添加してもよい。これらの元素は、Agの凝集を抑制する効果はないが、化学的安定性を増加させる効果があり、反射率の経時低下を抑制する作用を有する。なお、これらの元素は、添加量の増大とともに、特に短波長領域（400nm前後）の反射率の低下を招くことから、合計量は好ましくは3原子%以下、より好ましくは2原子%以下とする。

【0029】

本発明の光反射膜は、Biおよび/またはSbを含有し、必要に応じてNd、Y、もしくはCu、Au、Pd、Rh、Ptを含有し、残部は実質的にAgであることが、高い初期

反射率を得るために好ましい実施形態であるが、本発明の作用を損なわない範囲であれば、上記成分以外の他の成分を添加してもよい。例えば、Zn、Ti、Mg、Ni等を化学的腐食や反応防止の観点から添加してもよい。また、Ar、O₂、N₂等のガス成分や、溶解原料であるAg基合金に含まれている不純物も許容される。

【0030】

本発明の光反射膜は、高い反射率を長時間維持できるため、反射型液晶表示素子に用いるのが好適である。また、本発明の光反射膜は、加熱時の結晶粒成長等の構造変化に対する耐性に優れていることから、製造工程中に通常200～300℃の加熱工程を経る液晶表示素子に特に適している。さらに、この光反射膜は導電性を有しているため、反射型液晶表示素子の反射電極として利用することができる。また、透明電極の背面に反射板として設けてもよい。反射電極として利用する場合の電極基板としては、ガラス基板、プラスチックフィルム基板等、公知のものが利用可能である。反射板の基材も同様のものが利用可能である。さらに、光反射膜と配線膜を兼ねるように用いることもできる。

10

【0031】

光反射膜を上記基板または基材上に形成するには、スパッタリング法を用いることが好ましい。BiやSbは、化学平衡の状態ではAgに対する固溶限が極めて小さいが、スパッタリング法により形成された薄膜では、スパッタリング法固有の気相急冷によって非平衡固溶が可能になるため、その他の薄膜形成法でAg基合金薄膜を形成した場合に比べ、上記合金元素がAgマトリックス中に均一に存在しやすい。その結果、Ag基合金の耐酸化性が向上し、かつAg原子の凝集に対する抑制効果が発揮される。

20

【0032】

光反射膜の膜厚は50～300nmが好ましい。50nmより薄い膜では、光が透過し始めるため、反射率が低くなる。一方、300nmを超えると、反射率に関しては問題ないが、生産性やコスト面で不利となる。

【0033】

スパッタリングの際には、スパッタリングターゲット（以下、単に「ターゲット」ともいう。）として、Bi：0.2～15原子%およびSb：0.01～4原子%よりなる群から選ばれた1種または2種の元素を含有するとともに、当該スパッタリングターゲット中のBi含有量およびSb含有量が下記再掲式（1）を満足するAg基合金を用いることにより、所望の化学組成の光反射膜を得ることができる。

30

【0034】

$$0.01 \leq 0.000502 n_{Bi}^3 + 0.00987 n_{Bi}^2 + 0.0553 n_{Bi} + n_{Sb} \leq 4 \quad \dots (1) \quad [\text{再掲}]$$

【0035】

ここで、ターゲット中のBiの含有量を光反射膜中のBiの含有量より高くする理由は以下のとおりである。すなわち、Biを含むAg基合金からなるターゲットを用いてスパッタリング法により光反射膜を形成する際、光反射膜中のBi含有量はターゲット中のBi含有量の数%～数十%に低下することが認められる。この原因としては、AgとBiの融点の差が大きいために成膜中に基板上からBiが再蒸発すること、Agのスパッタ率がBiのスパッタ率に比べて大きいためにBiがスパッタされにくいこと、BiがAgに比べて酸化されやすいためにターゲット表面でBiのみが酸化されてスパッタされないこと、などが考えられる。このように光反射膜中の元素含有量がターゲット中の元素含有量から大幅に低下する現象は、Ag-Sb合金、Ag-希土類金属合金など他のAg基合金ではみられない現象である。このため、ターゲット中のBi含有量は目標とする光反射膜中のBi含有量より高くする必要がある。例えばBiを0.005～0.4原子%含む光反射膜を得るためには光反射膜中に取り込まれないBiの量を考慮して、ターゲット中のBi含有量を0.15～4.5原子%とする必要がある（後述の実施例3参照）。なお、前述のとおり、光反射膜中に含まれるBiとSbの合計量は0.01～4原子%とする必要がある。このため、ターゲット中のBi含有量およびSb含有量は上記数値範囲を満足するとともに、下記再掲式（1）を満足する必要がある。

40

50

【0036】

$$0.01 \leq 0.000502 n_{Bi}^3 + 0.00987 n_{Bi}^2 + 0.0553 n_{Bi} + n_{Sb} \leq 4 \quad \dots (1) \quad [\text{再掲}]$$

【0037】

ここで、上記式(1)中の n_{Bi} に関する各係数の値は、ターゲット中のBi含有量と光反射膜中のBi含有量との相関関係を実験的に調査し、その結果から近似して得られたものである。

【0038】

ターゲットとしては、溶解・鑄造法で作製したAg基合金（溶製Ag基合金）を使用することが好ましい。溶製Ag基合金は組織的に均一であり、スパッタ率や出射角度を一定にすることができ、成分組成が均一な光反射膜を得ることができる。上記溶製Ag基合金ターゲットの酸素含有量を100ppm以下に制御すれば、膜形成速度を一定に保持し易くなり、光反射膜中の酸素量も低くなるため、反射率や電気抵抗率が向上する。

【0039】

本発明の反射型液晶表示素子は、本発明の光反射膜を備えていればよく、その他の液晶表示素子としての構成は特に限定されず、液晶表示素子の分野において公知のあらゆる構成を採用することができる。

【0040】

【実施例】

以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは、全て本発明に含まれる。

【0041】

(実施例1)

純Agターゲット上に5mm×5mmのBiまたはSb金属チップを配置し、DCマグネトロンスパッタリングにより、ガラス基板上に厚さ100nmの表1の試験No. 1～12に示す成分組成の試料を作成した。薄膜の組成については、別途、同一条件で膜厚1μmの試料を作製し、ICP-質量分析法（セイコーインスツルメンツ社製SPQ-8000）を用いて組成の同定を行った。具体的には、100mg以上の試料を前処理として硝酸：純水＝1：1の溶液に溶かし、これを200℃のホットプレート上で加熱して試料が完全に溶解したことを確認した後冷却し、分析を行った。ターゲットサイズはφ100mmで、ガラス基板のサイズはφ50mmである。主な成膜条件は、到達真空度：6.67×10⁻⁴Pa、成膜時のArガス圧：0.267Pa、基板温度：25℃、ターゲット-基板間距離：55mmである。

【0042】

成膜後直ちに、各試料の反射率を可視紫外分光光度計（島津製作所製）で測定した。また、これらの試料の環境試験（温度80℃、相対湿度90%、時間48h）後の反射率を上記分光光度計で測定し、環境試験前後の反射率の変化量を評価した。さらに環境試験前後の表面粗度を原子間力顕微鏡（AFM）で測定し、環境試験前後の表面粗度の変化量を評価した。さらに塩水浸漬試験（NaCl：0.05mol/L、15min）を行い、目視で光反射膜の変色の程度および基板からの光反射膜の剥離の有無を観察し、耐NaCl性を評価した。

【0043】

(比較例1)

純Agターゲット上に配置する金属チップを、上記実施例1のBiまたはSbに代えて、Nd、In、NbまたはSnとし、上記実施例1と同じ成膜条件で表1の試験No. 13～16に示す組成のAg合金薄膜を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0044】

実施例1および比較例1についての評価結果を表1に併せて示す。表1の実施例1に示すように、純Ag薄膜（試験No. 1）に比べ、BiまたはSbの添加（試験No. 2～12）により、環境試験前後の反射率の変化量および表面粗度の変化量が顕著に抑制されて

いるのが分かる。BiまたはSbの添加量については、0.01原子%でも効果が認められるが(試験No. 2、8)、特に0.05原子%以上で効果が大きい(試験No. 3～7、9～12)。また塩水浸漬試験後においても、BiまたはSbの添加により、光反射膜の黄色化などの変色や基板からの光反射膜の剥離がなくなり、良好な耐久性を示すことが分かる。

【0045】

これに対し、表1の比較例1に示すように、Ag-Ndは、環境試験前後の反射率の変化量の抑制に対しては良好な結果を示すが、NaCl耐性がない(試験No. 13)。またAg-In、Ag-Nb、Ag-Snでは表面粗度の変化量に対する抑制効果が非常に低い(試験No. 14～16)。

10

【0046】

(実施例2)

純AgまたはAg-0.2%Sbのターゲット上に、5mm×5mmのBi、Cu、Au、NdまたはYの金属チップを設置した複合ターゲットを用いて、実施例1と同様の成膜条件で試料を作製した。これらの試料について実施例1と同様の評価を行った結果を表2に示す。なお表2には、比較のため表1中の試験No. 1および4を再掲した。

【0047】

Ag-BiにさらにNdまたはYを添加することにより、表面粗度およびその変化量がさらに改善されることが分かる(試験No. 17、18)。また、Ag-BiまたはAg-SbにさらにCuまたはAuを添加した場合には、表面粗度のさらなる改善効果はないものの、反射率の変化量を低減する効果があることが分かる(試験No. 19～24)。

20

【0048】

【表1】

評価結果											
試験 No.	組成	添加 元素量 (原子%)	反射率 (%) : 波長 400nm			表面粗度 (nm)			電気抵抗率 ($\mu\Omega\text{cm}$)	塩水浸漬試験	
			初期反射率 環境試験前 [A]	環境試験 後 [B]	変化量 [B-A]	環境試験 前 [C]	環境試験 後 [D]	変化量 [D-C]		変色 (黄色化)	剥離
1	純 Ag	-	90.8	63.5	-27.3	4.2	7.3	3.1	2.3	×	有り
2	Ag-Bi	0.01	89.4	83.0	-5.4	2.1	2.8	0.7	2.5	△	なし
3		0.04	88.2	87.2	-1.0	0.92	1.01	0.09	2.6	○	なし
4		0.19	86.2	85.4	-0.8	0.65	0.71	0.06	3.3	○	なし
5		0.9	81.2	81.4	+0.2	0.64	0.65	0.01	7.0	○	なし
6		2.0	74.3	73.8	-0.5	0.63	0.62	-0.01	14.8	○	なし
7		3.1	62.3	62.4	+0.1	0.64	0.66	0.02	20.6	○	なし
8	Ag-Sb	0.009	89.4	83.0	-5.4	2.1	2.8	0.7	2.4	△	なし
9		0.05	88.2	87.2	-1.0	0.92	1.01	0.09	2.5	○	なし
10		0.21	86.2	85.4	-0.8	0.65	0.71	0.06	3.2	○	なし
11		1.8	74.3	73.8	-0.5	0.63	0.62	-0.01	13.6	○	なし
12	Ag-Nd	3.0	62.3	62.4	+0.1	0.64	0.66	0.02	19.5	○	なし
13		0.4	86.9	85.0	-1.9	0.52	0.61	0.09	4.9	×	有り
14		0.40	87.8	83.3	-4.5	3.6	7.1	3.5	4.5	△	なし
15		0.92	83.8	81.3	-2.5	2.1	3.1	1.0	9.5	△	有り
16	Ag-Sn	0.88	85.7	79.0	-6.7	3.5	6.2	2.7	6.4	×	有り
実施例 1											
比較例 1											

注) 変色(黄色化): ○:変色なし、△:少し黄色化、×:かなり黄色化

【0049】
【表2】

10

20

30

40

試験 No.	組成	添加元素量 (原子%)		評価結果							電気抵抗率 ($\mu\Omega\text{cm}$)
				反射率 (%): 波長 400nm			表面粗度 (nm)				
				初期反射率 環境試験前 [A]	環境試験 後 [B]	変化量 [B-A]	環境試験 前 [C]	環境試験 後 [D]	変化量 [D-C]		
1	純 Ag	-	-	90.8	63.5	-27.3	4.2	7.3	3.1	2.3	
4	Ag-Bi	0.19	-	86.2	85.4	-0.8	0.65	0.71	0.06	3.3	
17	Ag-Bi-Nd	0.19	0.7	85.1	84.7	-0.4	0.48	0.49	0.01	測定せず	
18	Ag-Bi-Y	0.19	0.5	85.4	84.8	-0.6	0.59	0.56	-0.03	測定せず	
19	Ag-Bi-Cu	0.19	0.9	86.0	85.5	-0.5	0.68	0.70	0.02	3.4	
20	Ag-Bi-Au	0.19	1.0	85.9	85.7	-0.2	0.70	0.71	0.01	3.5	
21	Ag-Bi-Cu	0.19	3.0	87.5	87.2	-0.3	0.63	0.72	0.09	4.1	
22	Ag-Sb-Au	0.20	1.0	86.1	86.0	-0.1	0.65	0.68	0.03	3.2	
23	Ag-Sb-Cu	0.20	1.0	85.8	85.8	0.0	0.64	0.70	0.06	3.4	
24	Ag-Sb-Cu	0.20	3.0	85.1	85.1	0.0	0.59	0.62	0.03	3.8	

実施例 2

実施例 2

【0050】

(実施例 3)

純 Ag に Bi をその添加量を種々変化させて添加し溶製して Ag-Bi 合金ターゲットを作製した。このターゲットを用いて実施例 1 と同様の成膜条件で薄膜を作製した。そして、実施例 1 と同じ ICP-質量分析法でターゲットおよび薄膜中の Bi 含有量を測定した。測定結果を表 3 に示す。表 3 に示すように、薄膜中の Bi 含有量はターゲット中の Bi

10

20

30

40

50

含有量の数%～数十%となり、薄膜中のBi含有量を0.01～4原子%とするためには、ターゲット中のBi含有量を0.2～15原子%にする必要があることが分かる。

【0051】

【表3】

試料 No.	Bi 含有量 (原子%)	
	ターゲット	薄膜
1	0.04	<0.001
2	0.20	0.011
3	7.00	1.02
4	14.3	3.82
5	22.9	9.93

10

【0052】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、Ag本来の高い光反射率とほぼ同等の高い光反射率を備えた高性能の光反射膜、この光反射膜を用いた液晶表示素子、およびこの光反射膜形成用のスパッタリングターゲットを提供できるようになった。

フロントページの続き

(72)発明者 中井 淳一

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 佐藤 俊樹

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

F ターム(参考) 2H042 DA01 DA04 DA11 DA12 DB00 DC02

2H091 FA14Y FA14Z FB08 FC01 KA10 LA12 LA16

2H092 GA17 HA05 HA14 KA18 KB13 MA05 NA01

4K029 AA09 BA22 CA05 DC03 DC15 DC34 DC39